

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-84390

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 2			
	3 1 2			
5/05	1 0 4 B			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平5-253660

(22) 出願日 平成5年(1993)9月17日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 中村 和行

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 小島 文夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 上坂 友純

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

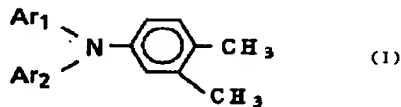
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

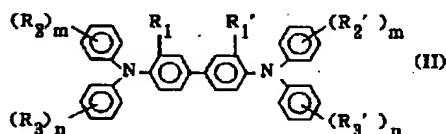
【目的】 電気特性の繰り返し安定性に優れた電子写真感光体を提供する。

【構成】 電子写真感光層が、電荷発生材料として、クロロガリウムフタロシアニン結晶を含有し、かつ、電荷輸送材料として、一般式 (I) で示されるトリアールアミン系化合物と一般式 (II) で示されるベンジジン系化合物とを含有し、かつ、酸化防止剤を含有する。

【化1】

(式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> は、それぞれアルキル、フェニル、アルコキシ、またはアルキル置換フェニルで置換されてもよいフェニル基、アルキル基で置換されてもよい多環芳香族基、または芳香族性複素環基を表す。)

【化2】

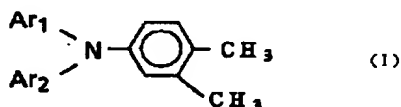
(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>1</sub>' は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub> および R<sub>3</sub>' は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または置換アミノ基を表わし、m および n はそれぞれ 1 または 2 を示す。)

1

## 【特許請求の範囲】

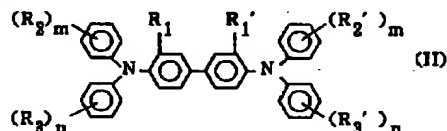
【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が、電荷発生材料として、クロロガリウムフタロシアニン結晶を含有し、かつ、電荷輸送材料として、少なくとも下記一般式(I)で示されるトリアリールアミン系化合物と下記一般式(II)で示されるベンジジン系化合物とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】



(式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> は、それぞれアルキル、フェニル、アルコキシ、またはアルキル置換フェニルで置換されてもよいフェニル基、アルキル基で置換されてもよい多環芳香族基、または芳香族性複素環基を表す。)

## 【化2】



(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>1</sub>' は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub> および R<sub>3</sub>' は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または置換アミノ基を表わし、m および n はそれぞれ1または2を示す。)

【請求項2】 クロロガリウムフタロシアニン結晶が、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度(2θ ± 0.2°)の7.4°、16.6°、25.5°および28.3°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 クロロガリウムフタロシアニン結晶が、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度(2θ ± 0.2°)の6.8°、17.3°、23.6°および26.9°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 クロロガリウムフタロシアニン結晶が、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度(2θ ± 0.2°)の8.7~9.2°、17.6°、24.0°、27.4°および28.8°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 感光層が、酸化防止剤として、ヒンダードフェノール類またはヒンダードアミン類を含有する請

2

求項1記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、電荷発生材料と電荷輸送材料として、特定の化合物を使用した、光感度、印字特性、耐摩耗性、クリーニング性、環境安定性に優れた高耐久性の電子写真感光体に関する。

## 【0002】

10 【従来の技術】 従来、フタロシアニン化合物は、塗料、印刷インキ、触媒あるいは電子材料として有用な物質であり、特に近年は、電子写真感光材料、光記録用材料および光電変換材料として広範に検討がなされている。一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより、多数の結晶型を示すことが知られており、そしてその結晶型の違いは、フタロシアニンの光電変換特性に大きな影響を及ぼすことも知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについて見ると、安定系のβ型以外に、α、π、χ、ρ、γ、δ等の結晶型が知られており、これらの結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理および熱処理などにより、相互に転移可能であることが知られている(例えば、米国特許第2,770,629号明細書、同第3,160,635号明細書、同第3,708,292号明細書および同第3,357,989号明細書。また、特開昭50-38543号公報には、銅フタロシアニンの結晶型の違いと電子写真感度について記載されている。銅フタロシアニン以外についても、メタルフリーフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン等について、種々の結晶型のも

20 のを電子写真感光体に用いることが提案されている。クロロガリウムフタロシアニンの結晶型と電子写真特性については、特開平1-221459号公報に、特定のブラッグ角度を有するクロロガリウムフタロシアニンおよびそれを用いた電子写真感光体が記載されている。また、本発明者等は、種々のフタロシアニン結晶と電子写真特性という観点で検討を行い、クロロガリウムフタロシアニンにおいて、新規な3種の結晶型を見出し、これらが電子写真感光体として優れていることを提案した(特願平4-27449号)。しかしながら、これらのクロロガリウムフタロシアニンを感光材料として使用した場合、電子写真感光体の光感度と耐久性の点が、未だ十分満足のいくものではなく、また、製造に際しても、結晶型の変換操作が複雑であり、結晶型の制御が難しいなど、種々の問題を抱えている。

40 【0003】 一方、電荷輸送材料についても種々の提案がなされている。例えば、特開昭62-247374号公報にはベンジジン系化合物が開示され、また、特開昭55-59483号公報、同57-195254号公

報、特開平2-178668号公報、同2-190862号公報、同3-101739号公報、同3-127765号公報には、トリアリールアミン系化合物の合成方法および電子写真感光体への適用について開示されている。さらにまた、電荷発生材料と電荷輸送材料とを組み合わせ使用することについても、多くの提案がなされており、例えば、特開昭57-54942号公報、同60-59355号公報、同61-203461号公報、同62-67094号公報、同62-47054号公報等には、フタロシアニン顔料との組み合わせについて提案

10

## 【0004】

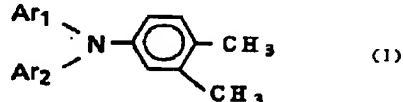
【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来から種々の感光層形成材料が開発されているが、実用化できる優れた電子写真感光体を提供できるようにするためには、感度、受容電位、電位保持性、電位安定性、残留電位、分光特性等の電子写真特性、耐摩耗性等の機械的耐久性、熱、光、放電生成物等に対する化学的安定性等、種々の特性が要求される。その中でも、特に、高感度でかつ繰り返し安定性に優れたものであることが重要である。この様な電子写真特性を得るために、1) 電荷発生材料が、吸収した光に対して効率よく電荷を発生すること、2) 発生した電荷が電荷発生材料から電荷輸送材料にスムーズに注入されること、3) 化学的、光化学的に安定であること、4) 電荷輸送材料に注入した電荷が電荷輸送層中を高速で移動できること、の4条件の全てを満たすことを指標として、種々の検討がなされ、さらに上記4条件に加えて、機械的耐久性をも合せ持つものについての検討もなされているが、従来提案されている電荷発生材料と電荷輸送材料との組み合わせについて、上記条件の全てを満たすものは得られていなかった。本発明は、従来の技術における上記のような実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、高感度、特に、半導体レーザー用の近赤外光に対して非常に高感度で、かつ繰り返し安定性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が、電荷発生材料として、クロロガリウムフタロシアニン結晶を含有し、かつ、電荷輸送材料として、少なくとも下記一般式(I)で示されるトリアリールアミン系化合物と下記一般式(II)で示されるベンジジン系化合物とを含有することを特徴とする。

## 【0006】

## 【化3】

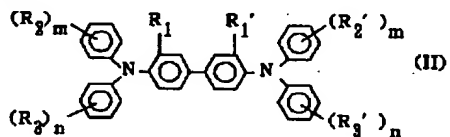


(I)

(式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> は、それぞれアルキル、フェニル、アルコキシ、またはアルキル置換フェニルで置換されてもよいフェニル基、アルキル基で置換されてもよい多環芳香族基、または芳香族性複素環基を表す。)

## 【0007】

## 【化4】



(II)

(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>1</sub>' は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub> および R<sub>3</sub>' は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または置換アミノ基を表わし、m および n はそれぞれ1または2を示す。)

20

【0008】本発明においては、感光層が電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された層構成を有し、そして電荷発生層にクロロガリウムフタロシアニン結晶を、また、電荷輸送層に前記一般式(I)で示されるトリアリールアミン系化合物と前記一般式(II)で示されるベンジジン系化合物とを含有することが好ましい。本発明の電子写真感光体においては、感光層中に、さらに酸化防止剤として、ヒンダードフェノール類またはヒンダードアミン類を含有するのが好ましい。これら酸化防止剤を加えることによって、画質欠陥の発生が抑制され、高画質複写機に適合する電子写真感光体が得られる。

30

【0009】以下、本発明の電子写真感光体を構成する各層について詳細に説明する。図1(a)ないし(f)は、本発明の電子写真感光体の模式的断面図である。図1(a)~(d)は、感光層が積層構造の場合を示すものであって、導電性支持体3上に電荷発生層1が設けられ、その上に電荷輸送層2が設けられている。図1(b)においては、さらに導電性支持体3上へ下引き層が設けられており、また、図1(c)においては表面に保護層5が設けられている。また、図1(d)においては、下引き層4と保護層5の両者が設けられている。図1(e)および(f)は、感光層が単層構成の場合を示すものであって、導電性支持体3上に光導電層6が設けられており、図1(f)においては、さらに下引き層4が設けられている。

50

【0010】以下においては、感光層が積層構造の場合について主として説明する。導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、およびアルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等、あるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙お

ブレードコーティング法、ビードコーティング法、エア  
ーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の  
方法を用いることができる。電荷発生層中には、公知の  
アクセプターを加えることも感度、安定性を増すために  
効果的である。





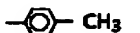
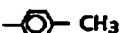
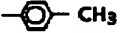
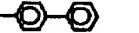
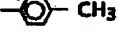

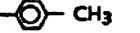

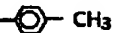
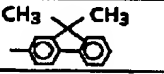
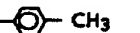

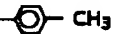


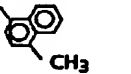
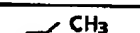



【0017】

【表2】

【0015】本発明の電子写真感光体において、電荷輸  
送層は、電荷輸送材料として、一般式(I)で示される  
トリアールアミン系化合物の少なくとも1種と、一般  
式(II)で示されるベンジジン系化合物の少なくとも1  
種とを必須成分として結着樹脂中に含有し、必要に応じ  
て酸化防止剤を添加して構成される。本発明において使  
用される一般式(I)で示されるトリアールアミン系  
化合物の具体例を表1ないし表4に、また、一般式(I  
I)で示されるベンジジン系化合物の具体例を表5およ  
び表6に、それぞれ例示する。

【0016】

【表1】

	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>
I-1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		

20

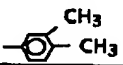
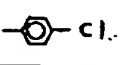
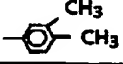
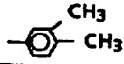
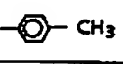

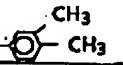

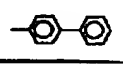



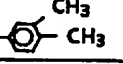
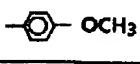
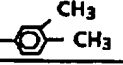
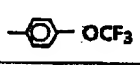
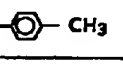
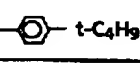
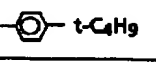
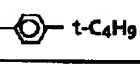
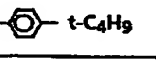
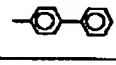
30

40

	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>
I-13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		

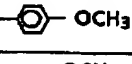
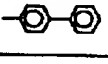
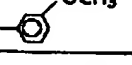
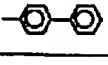
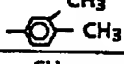
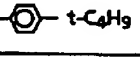
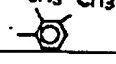
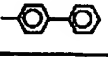
[0018]

[表3]

	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>
1-24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		

[0019]

【表4】

	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>
1-35		
36		
37		
38		

[0020]

30 【表5】

40

化合物No.	$R_1, R_1'$	$R_2, R_2'$	$R_3, R_3'$	化合物No.	$R_1, R_1'$	$R_2, R_2'$	$R_3, R_3'$
II-1	$CH_3$	H	H	II-16	$CH_3$	$4-C_2H_5$	$3,4-CH_3$
II-2	$CH_3$	$2-CH_3$	H	II-17	$CH_3$	$4-C_3H_7$	$3-CH_3$
II-3	$CH_3$	$3-CH_3$	H	II-18	$CH_3$	$4-C_3H_7$	$4-CH_3$
II-4	$CH_3$	$4-CH_3$	H	II-19	$CH_3$	$4-C_4H_9$	$3-CH_3$
II-5	$CH_3$	$4-CH_3$	$2-CH_3$	II-20	$CH_3$	$4-C_4H_9$	$4-CH_3$
II-6	$CH_3$	$4-CH_3$	$3-CH_3$	II-21	$CH_3$	$4-C_2H_5$	$4-C_2H_5$
II-7	$CH_3$	$4-CH_3$	$4-CH_3$	II-22	$CH_3$	$4-C_2H_5$	$4-OCH_3$
II-8	$CH_3$	$3,4-CH_3$	H	II-23	$CH_3$	$4-C_3H_7$	$4-C_3H_7$
II-9	$CH_3$	$3,4-CH_3$	$3,4-CH_3$	II-24	$CH_3$	$4-C_3H_7$	$4-OCH_3$
II-10	$CH_3$	$4-C_2H_5$	H	II-25	$CH_3$	$4-C_4H_9$	$4-C_4H_9$
II-11	$CH_3$	$4-C_3H_7$	H	II-26	$CH_3$	$4-C_4H_9$	$4-OCH_3$
II-12	$CH_3$	$4-C_4H_9$	H	II-27	H	$3-CH_3$	H
II-13	$CH_3$	$4-C_2H_5$	$2-CH_3$	II-28	Cl	H	H
II-14	$CH_3$	$4-C_2H_5$	$3-CH_3$	II-29	Cl	$2-CH_3$	H
II-15	$CH_3$	$4-C_2H_5$	$4-CH_3$	II-30	Cl	$3-CH_3$	H

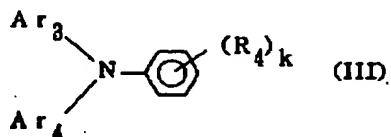
[0021]

[表6]

化合物No.	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> '	R <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> '	化合物No.	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> '	R <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> '
II-31	Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	II-43	OCH <sub>3</sub>	H	H
II-32	Cl	4-CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	II-44	OCH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	H
II-33	Cl	4-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	II-45	OCH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H
II-34	Cl	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	II-46	OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H
II-35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	II-47	OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>
II-36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub>	H	II-48	OCH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>
II-37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	II-49	OCH <sub>3</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4-CH <sub>3</sub>
II-38	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	II-50	OCH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4-CH <sub>3</sub>
II-39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	II-51	CH <sub>3</sub>	2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
II-40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	II-52	CH <sub>3</sub>	3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
II-41	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4-CH <sub>3</sub>	II-53	CH <sub>3</sub>	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
II-42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4-CH <sub>3</sub>	II-54	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H

【0022】本発明において、電荷輸送層には、上記一般式(I)で示されるトリアリールアミン系化合物以外に、さらに他のトリアリールアミン系化合物を含有させてもよい。使用することができるトリアリールアミン系化合物は、下記一般式(III)で示されるものであつて、具体的には表7ないし表9に示されるものを例示することができる。








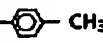





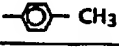




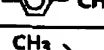
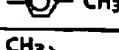





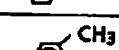
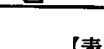
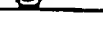
【化5】



(式中、Ar<sub>3</sub> および Ar<sub>4</sub> は、それぞれアルキル、フェニル、アルコキシ、またはアルキル置換フェニルで置換されてもよいフェニル基またはナフチル基を表わし、R<sub>4</sub> は、炭素数1~4のアルキル基、またはアルコキシ基を表わし、kは0ないし2の整数を表わす。)

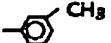
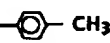
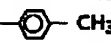
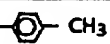
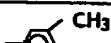

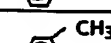
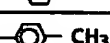



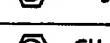
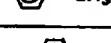
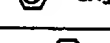






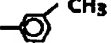

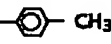

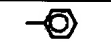



【0023】

【表7】

	(R <sub>4</sub> ) <sub>k</sub>	Ar <sub>3</sub>	Ar <sub>4</sub>
III-1	H		
2	H		
3	H		
4	H		
5	H		
6	H		
7	H		
8	H		
9	H		
10	H		
11	2-CH <sub>3</sub>		
12	2-CH <sub>3</sub>		
13	2-CH <sub>3</sub>		
14	2-CH <sub>3</sub>		

【0024】

【表8】

	(R <sub>4</sub> ) <sub>k</sub>	Ar <sub>3</sub>	Ar <sub>4</sub>
III-15	2-CH <sub>3</sub>		
16	2-CH <sub>3</sub>		
17	3-CH <sub>3</sub>		
18	3-CH <sub>3</sub>		
19	3-CH <sub>3</sub>		
20	4-CH <sub>3</sub>		
21	2,4-CH <sub>3</sub>		
22	2,4-CH <sub>3</sub>		
23	2,4-CH <sub>3</sub>		
24	3,5-CH <sub>3</sub>		
25	3,5-CH <sub>3</sub>		
26	H		
27	H		
28	H		

[0025]

【表9】

	(R <sub>4</sub> ) <sub>k</sub>	Ar <sub>3</sub>	Ar <sub>4</sub>
III-29	2-CH <sub>3</sub>		
30	3-CH <sub>3</sub>		
31	4-CH <sub>3</sub>		
32	4-OCH <sub>3</sub>		
33	4-OCH <sub>3</sub>		
34	4-OCH <sub>3</sub>		
35	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
36	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
37	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
38	4-CH <sub>3</sub>		
39	4-CH <sub>3</sub>		
40	4-CH <sub>3</sub>		
41	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
42	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		

【0026】電荷輸送材料であるトリアリールアミン系化合物とベンジジン系化合物との混合割合は、重量比で10:90ないし90:10の範囲であるが、トリアリールアミン系化合物の比が30未満の場合は、耐摩耗性、クリーニング性、クリーニング部材との摺動音が問題となることがあるので、30:70ないし90:10の範囲とすることが望ましい。また、トリアリールアミン系化合物として、上記一般式(I)で示されるもの以外のものが併用される場合には、上記一般式(I)で示されるトリアリールアミン系化合物の比率が全トリアリール系アミン化合物の10重量%以上であることが必要であるが、25重量%よりも低い場合は、電気特性上の繰り返し安定性が低下するため、25重量%以上であることが好ましい。

【0027】本発明において、上記トリアリールアミン系化合物とベンジジン系化合物との総和と、結着樹脂との混合割合は、重量比で30:70ないし60:40の範囲が採用できるが、電気特性、耐摩耗性、クリーニング性、クリーニング部材との摺動性等を良好に保つためには、35:65ないし50:50の範囲で使用するこ

【0028】電荷輸送層には、酸化防止剤として、ヒン

30 ダードアミン系化合物またはヒンダードフェノール系化合物を含有させることが好ましい。ヒンダードアミン系化合物およびヒンダードフェノール系化合物の効果は、修飾的な置換基に左右されないため、一般に知られている化合物を広く使用することができる。ヒンダードアミン系化合物の具体例としては、オクチル化ジフェニルアミン、4,4'-ビス(α,α'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-1,3-ジメチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-1'-メチルヘプチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、ジフェニルアミン誘導体、アリキル化ジフェニルアミンなどが例示される。

40 【0029】また、ヒンダードフェノール系化合物の具体例としては、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビ

23

ス〔3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、2, 4-ビス (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、2, 2-チオ-ジエチレンビス〔3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、オクチル化ジフェニルアミン、2, 4-ビス〔(オクチルチオ) メチル〕-*o*-クレゾール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、スチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチル-フェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-*t*-ブチル-フェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチル-フェノール)、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2-*t*-ブチル-6- (3-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-〔1- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ベンチルフェニル) エチル〕-4, 6-ジ-*t*-ベンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス (3-メチル-6-*t*-ブチル-フェノール)、4, 4'-チオビス (2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 9-

24

ビス〔2-〔3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、アルキル化ビスフェノール、フェノール誘導体等が例示される。

【0030】酸化防止剤の総添加量は、添加される層全体の0.07重量%ないし10重量%のは範囲に入るように調製すればよいが、層の機械的特性を損なわないためには、全電荷輸送材料と酸化防止剤との総和が、それを含む層全体の55重量%を越えないように添加することが望ましい。また、画質欠陥の発生を抑制するためには、電荷輸送材料の全量の1/200倍を下回ってはならない。

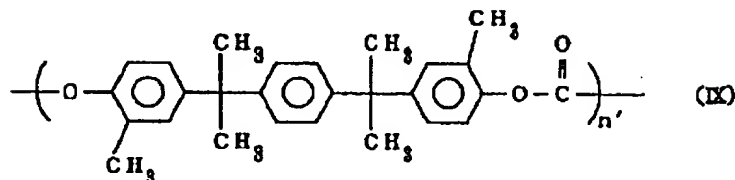
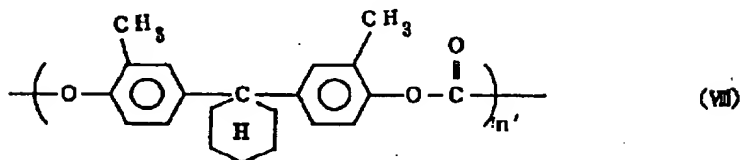
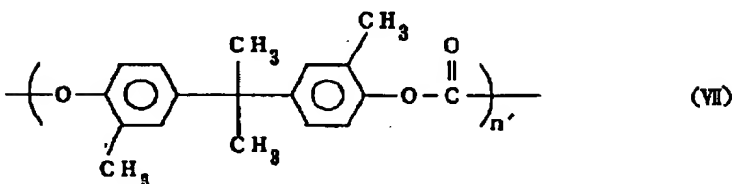
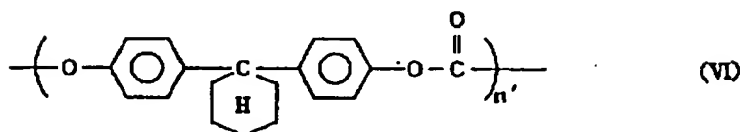
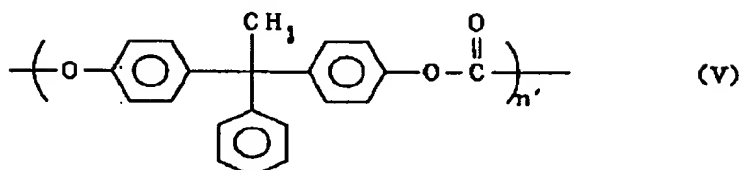
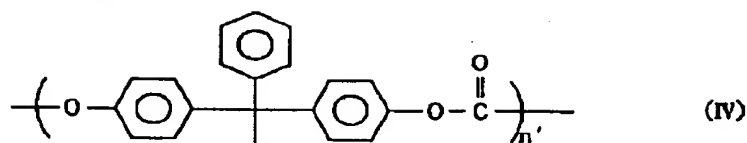
【0031】電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシランなどの公知の樹脂を用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂のうち、下記構造式(IV)~(IX)で示されるポリカーボネート樹脂、またはそれらを構成する繰り返し構造単位を共重合させたポリカーボネート樹脂を単独或いは2種以上混合して用いるのが好ましく、その場合、電荷輸送材料などの相溶性がよく、均一な膜が得られ、特に良好な特性を示す。ポリカーボネート樹脂の分子量としては、粘度平均分子量として10,000ないし100,000、好ましくは10,000~50,000のものをを用いることができる。

【0032】

【化6】

25

26



( $n'$  は上記分子量の範囲の重合度を意味する。)

【0033】本発明において、上記感光層を形成する際、良好な表面性を得ることを主たる目的として添加剤を加えることができる。この種の添加剤としては、塗料用の改質剤として知られているものが使用できる。例えば、ジメチルシリコーンオイルのようなアルキル変性シリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルのような芳香族変性シリコーンオイル等が好ましい例である。これらの添加剤は、電荷輸送層の固形分に対して、1~10, 000ppm、好ましくは5~2, 000ppmの添加すればよい。

【0034】電荷輸送層は、その構成材料（電荷輸送材料、酸化防止剤、結着樹脂など）と適当な溶剤とからなる塗布液を塗布し、溶剤を揮発除去することによって作

製する。電荷輸送層を設ける際に使用する溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどの環状または直鎖状のエーテル類等の有機溶剤を単独または2種以上混合して用いることができる。電荷輸送層を設ける際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の公知の方法を用いることができる。電荷輸送層の膜厚は、5~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~30 $\mu\text{m}$ である。

【0035】本発明の電子写真感光体の感光層が単層構成からなる場合は、電荷発生材料および電荷輸送材料は、感光層が積層構造からなる場合と同様のものが用いられ、結着樹脂としては、前記電荷輸送層において述べた前記ポリカーボネート系樹脂が用いられる。ポリカーボネート系樹脂には、前記電荷発生層および電荷輸送層において記載した他の結着樹脂を50重量%以下含有させることができる。

【0036】電荷輸送層の上には、さらに必要に応じて保護層を設けてもよい。保護層は、感光層の帯電時における電荷輸送層の化学的変質を防止すると共に、感光層の機械的強度を改善するために有用である。

【0037】

【実施例】以下の実施例および比較例において、「部」は「重量部」を意味する。

#### 合成例1

1, 3-ジイミノイソインドリン30部および三酸化ガリウム9.1部をキノリン290部中に入れ、200℃において3時間反応させた後、生成物を濾別し、アセトン、メタノールで洗浄し、次いで湿ケーキを乾燥し、クロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図2に示す。

#### 合成例2

合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3.0部を自動乳鉢(Lab-Mill UT-21型、ヤマト科学社製)で3時間乾式磨砕した。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図3に示す。

#### 【0038】合成例3

合成例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部をガラスビーズ(1mmφ)60部と共に、室温下、水/クロロベンゼン1:10部の混合溶剤20部中で24時間ボールミリング処理した後、濾別し、メタノール10部で洗浄し、乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図4に示す。

#### 合成例4

合成例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部をガラスビーズ(1mmφ)60部と共に、室温下、塩化メチレン20部中で24時間ボールミリング処理した後、濾別し、メタノール10部で洗浄し、乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られ

たクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図5に示す。

#### 合成例5

合成例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部をガラスビーズ(1mmφ)60部と共に、室温下、メタノール20部中で24時間ボールミリング処理した後、濾別し、メタノール10部で洗浄し、乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図6に示す。

#### 【0039】実施例1

アルミニウム基板上に、ジルコニウム化合物(オルガックスZC540、マツモト製薬社製)10部およびシラン化合物(A1110、日本ユニカー社製)1部と1-プロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液を、浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥し、膜厚0.5μmの下引き層を形成した。次に、合成例3で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶1部を、ポリビニルブチラル樹脂(エスレックBM-3、積水化学社製)1部および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引き層上に浸漬コーティング法で塗布し、100℃において10分間加熱乾燥し、膜厚0.15μmの電荷発生層を形成した。分散後のクロロガリウムフタロシアニン結晶の結晶型は、X線回折によって分散前の結晶型と比較して変化していないことを確認した。次に、トリアリールアミン系化合物(前記例示化合物No. I-13)6部、ベンジジン系化合物(前記例示化合物No. II-27)2.5部、ポリカーボネート樹脂(前記例示構造式(VI):粘度平均分子量Mv:30,000)10部および2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1部をモノクロロベンゼン80部に溶解し、得られた塗布液を、上記電荷発生層上に浸漬コーティング法によって塗布し、115℃において1時間加熱乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

#### 【0040】実施例2~7、比較例1~5

トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物および酸化防止剤として、下記表10に記載のものを使用し、上記実施例1と同様な方法によって電子写真感光体を作製した

【0041】

【表10】

	電荷発生材料	トリアリールアミン化合物 No. (部)	ベンジジン化合物 No. (部)	酸化防止剤 (部)
実施例1	合成例3	I-13 6	II-27 2.5	—
実施例2	合成例3	I-14 6	II-27 2.5	—
実施例3	合成例3	I-4 7	II-27 2.5	—
実施例4	合成例3	I-14 3 III-20 3	II-27 2.5	—
実施例5	合成例3	I-13 6	II-15 2.5	—
実施例6	合成例4	I-13 6	II-27 2.5	—
実施例7	合成例3	I-13 6	II-27 2.5	2,6-ジ-1-フェル-4-メチルフェニル 1
比較例1	合成例3	I-13 8.5	—	—
比較例2	合成例3	III-20 6	II-27 2.5	—
比較例3	合成例3	—	II-27 8.5	—
比較例4	X型無金属 フタロシアニン	I-13 6	II-27 2.5	—
比較例5	合成例3	I-13 8.5	—	2,6-ジ-1-フェル-4-メチルフェニル 1

【0042】上記の実施例および比較例において得られた電子写真感光体を、デジタル複写機（Able 3301、富士ゼロックス社製）（電位／光量測定用に一部改造）に装着し、初期特性として、初期の帯電電位V<sub>0</sub>、半減露光量E<sub>1/2</sub>、残留電位VRPを調査し、また、3万枚（A4）複写した後の上記の特性値変化量および画質

欠陥を調査した。その結果を表11に示す。なお、初期時および3万枚複写時の評価は、常温常湿環境で行ない、途中は各種環境（低温低湿、高温高湿）を含む条件で複写を繰り返した。

【0043】

【表11】

	初期特性			3万回繰り返し後の変動量			感光体	画像欠陥
	V0 (-V)	E1/2 (mJ/m <sup>2</sup> )	VRP (-V)	ΔV0	ΔE1/2	ΔVRP	磨耗量 (μm)	
実施例1	805	2.5	10	10	0.2	10	0.8	なし
実施例2	810	2.4	10	12	0.3	15	0.9	なし
実施例3	810	2.5	15	10	0.2	18	0.8	なし
実施例4	800	2.5	10	15	0.2	10	1.0	なし
実施例5	795	2.3	10	10	0.1	20	0.9	なし
実施例6	800	2.5	15	15	0.2	15	0.8	なし
実施例7	805	2.3	15	5	0.3	15	0.8	なし
比較例1	800	3.0	35	10	0.8	50	0.7	なし
比較例2	805	2.5	25	10	0.2	15	0.8	トナー付着による 画質欠陥発生
比較例3	795	2.3	10	25	1.0	30	3.0	摩耗傷による 画質欠陥発生
比較例4	810	8.2	40	10	2.5	60	0.8	線が細る
比較例5	805	3.0	40	5	0.8	45	0.8	線が細る

## 【0044】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、上記のように特定の電荷発生材料と特定の電荷輸送材料との組合わせを使用するから、高感度で、かつ繰り返し安定性に優れ、画質欠陥が生じることがない。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子写真感光体の実施例の模式的断面図を示す。

【図2】 合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図3】 合成例2で得られたクロロガリウムフタロシ

アン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図4】 合成例3で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

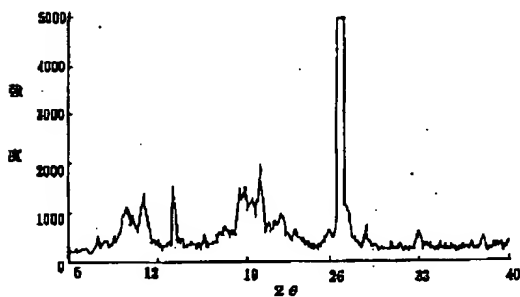
【図5】 合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図6】 合成例5で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

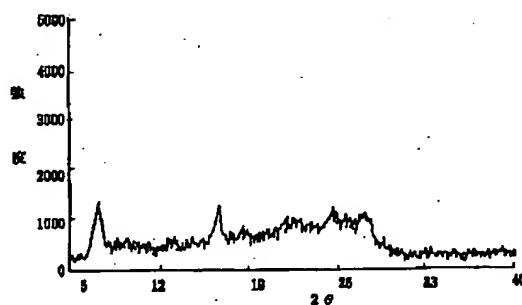
## 【符号の説明】

1…電荷発生層、2…電荷輸送層、3…導電性支持体、4…下引き層、5…保護層、6…光導電層。

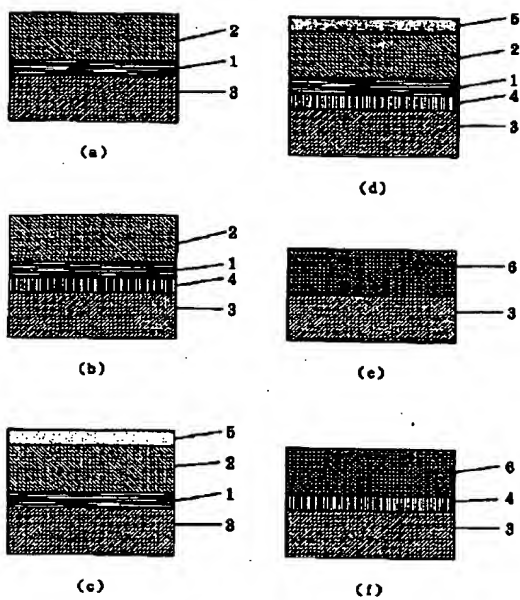
【図2】



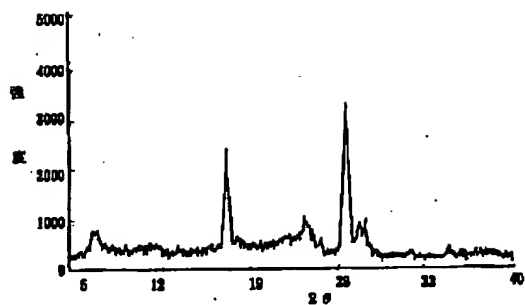
【図3】



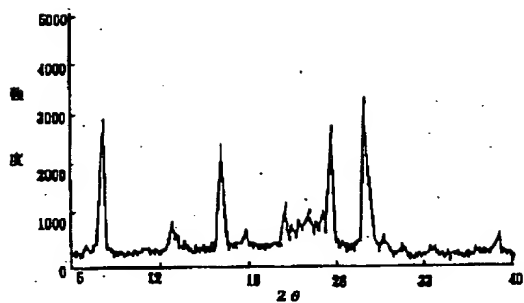
【図1】



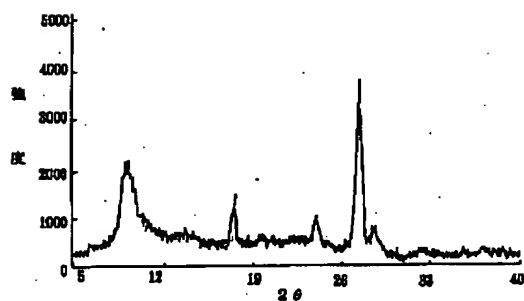
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 石井 徹  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 真下 清和  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 鈴木 貴弘  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内